

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127920.1

[51] Int. Cl'

C01B 33/14

C01B 33/152 C01B 33/157

C01B 33/16 B09B 3/00

[43] 公开日 2003 年 10 月 22 日

[11] 公开号 CN 1449997A

[22] 申请日 2003.4.24 [21] 申请号 03127920.1

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 王 涛 唐 琪

[74] 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司

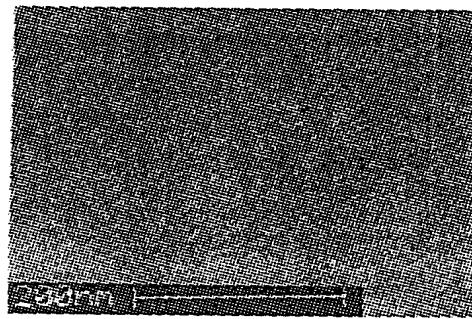
代理人 李光松

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法。用稻壳燃烧后的废料稻壳灰，经过无机碱水溶液漫取、无机酸中和碱性溶液生成二氧化硅水凝胶、水凝胶经老化、有机溶剂置换水凝胶中的水分、液态 CO₂置换有机溶剂、超临界 CO₂干燥，即制得白色的二氧化硅气凝胶。其比表面积为 297.3 m²/g，表观密度为 0.532 g/cm³，内部的微孔平均孔径为 22.3 纳米。本生产方法与传统方法工艺相比，其显著优点：用废料稻壳灰代替昂贵的有机硅化合物作为原料，制得纳米多孔结构的二氧化硅气凝胶固体材料，大大降低了生产成本。



ISSN 1008-4274

1. 一种以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法，其特征在于：用稻壳燃烧后的废料稻壳灰，经过无机碱水溶液浸取、无机酸中和碱性溶液生成二氧化硅水凝胶、水凝胶再经老化、有机溶剂置换水凝胶中的水分、液态 CO_2 置换有机溶剂、超临界 CO_2 干燥，制备出二氧化硅气凝胶；其工艺过程如下：

- 1). 碱溶液浸取：将稻壳灰加入浓度为 $0.1\text{--}1.0\text{ mol/L}$ 的碱溶液中，其碱溶液和稻壳灰的比例为 $100:1\text{--}10:1(\text{L/kg})$ ，稻壳灰和碱溶液在常压沸腾状态下浸取 $5\text{--}90$ 分钟；
- 2). 过滤、洗涤：将浸取液过滤后得到滤液，并用相同体积的水分两次对灰渣进行洗涤；
- 3). 酸处理：将滤液和洗涤液合并后，加入酸溶液处理，调节溶液的 pH 值，形成二氧化硅水凝胶，其酸溶液的浓度为 $0.1\text{--}2\text{N}$ ，pH 值的范围是 $5\text{--}9$ ；
- 4). 老化：将上述二氧化硅水凝胶进行老化，老化的温度在 $15\text{--}70^\circ\text{C}$ 之间，时间在 $5\text{--}40$ 小时之间；
- 5). 用有机溶剂在室温下置换老化后的二氧化硅水凝胶中的所含的水分，溶剂置换的时间在 $20\text{--}50$ 小时；
- 6). 超临界二氧化碳干燥：对溶剂置换后的凝胶进行超临界二氧化碳干燥，先在压力容器内将凝胶置于温度为 $10\text{--}20^\circ\text{C}$ 、压力为 $80\text{--}90\text{bar}$ 的液体 CO_2 中 $6\text{--}24$ 小时，然后在升温 30 分钟内将温度升至 $35\text{--}50^\circ\text{C}$ ，在此稳定的温度和压力下，用超临界二氧化碳在每小时 $0.05\text{--}0.5\text{kg CO}_2/\text{kg 物料}$ 的流动状态下干燥 2 小时，随后，保持温度高于 35°C 的条件下，将压力缓慢降到常压，待温度降至室温，最终制得了二氧化硅气凝胶。

2. 根据权利要求 1 所述以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法，其特征在于：所述碱溶液为无机氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。

3. 根据权利要求 1 所述以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法，其特征在于：所用的酸可以是无机酸，如盐酸和硫酸，也可以是有机酸，如乙酸。

4. 根据权利要求1所述以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法，其特征在于：所述有机溶剂为乙醇、甲醇或其他低碳一元醇、也可以是酮类，如丙酮和丁酮。

以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法

技术领域

本发明属于化工材料制备技术范围，特别涉及充分利用大米生产过程中产生的废渣稻壳，变废为宝的一种以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法。

技术背景

气凝胶是一种内含大量空气、低密度、高孔隙率的轻质纳米非晶固态材料。其纤细的纳米多孔网络使其具有很低的折射率、热传导系数和传播速度、对气体选择性透过等特性，这些使得气凝胶材料受到了非常广泛的重视。

在诸多的气凝胶中，研究最多的是 SiO_2 气凝胶。由于二氧化硅气凝胶是一种具有纳米的多孔材料，它们明显不同于孔洞结构在微米和毫米量级的多孔材料，在力学、声学、热学、光学等诸方面均显示独特的性质，如纤维的纳米结构材料的热导率极低；极大的比表面积，对光、声的散射均比传统的多孔材料小得多；纯净的二氧化硅气凝胶是透明无色的，折射率很小，对入射光几乎没有反射损失及其低声速特性；所以这些材料在许多领域蕴藏着广泛得应用前景。如可作为透明隔热材料、能有效地透过太阳光，并阻止低温红外热辐射，因此这种材料特别适合太阳能集热器系统；替代现用双层玻璃窗，使严寒地区的建筑物窗户既节能、采光又美观和作为冰箱隔热材料；气凝胶的低声速特性，它还是一种理想的声学延迟或高效隔音材料；在集成电路中用作低介电常数的衬底材料；二氧化硅气凝胶还具有一些更优越的特性，如可通过改变二氧化硅气凝胶的密度而调节其低介电常数值($1 < \epsilon < 2$)，其热膨胀系数与硅材料相近，相对聚酰亚胺它有良好的高温特性。纳米结构的二氧化硅气凝胶还可作为新型气体过滤器，与其他材料不同的是该材料孔洞大小分布均匀，气孔率高，是一种高效气体过滤材料，由于该材料特别大的比表面积，二氧化硅气凝胶在作为新型催化剂或催化剂的载体方面亦有广

阔的应用前景。

现有的二氧化硅气凝胶生产方法，在公开发表的国内外学术论文中，二氧化硅气凝胶的制备都是用四烷氧基硅和烷基硅酸酯之类的有机硅做原料的。在 Materials Chemistry and Physics 57 (1999) 214-218 的文章中，P. B. Wagh 和 R. Begag 等用三种有机硅，四甲氧基硅、四乙氧基硅和聚乙氧基二硅氧烷作原料合成整块状二氧化硅气凝胶。在发表在 Applied Catalysis A: General 177 (1999) 139-148 上的文章中，M. Stalarski 和 J. Walendziewski 等，用四乙氧基硅在乙醇溶液中水解生产凝胶，然后在超临界条件下干燥产生二氧化硅气凝胶。

美国专利 (US4402927) 介绍了用四烷氧基硅，如甲氧基硅做原料生产透明块状二氧化硅气凝胶的过程。美国专利 (US5911658) 公布了一种用烷基硅酸酯，四甲基硅酸酯、四乙基硅酸酯，及他们的混合物做原料生产二氧化硅气凝胶的方法。专利 WO9926880 (中国专利申请号 98811584.0) 用四氯化硅作为原料与水直接反应而得到水凝胶，将所得的水凝胶进行表面改性，然后干燥得到气凝胶。综合已有的专利技术和文献报道来看，现有的二氧化硅气凝胶生产方法均采用有机硅做原料，因此存在原料昂贵导致成本过高的问题，这直接影响了气凝胶的规模化生产和应用。

在 N. Yalcin 和 V. Sevinc 在发表在 Ceramics International 27 (2001) 219-224 上的文章中，提出了用稻壳在无机酸或碱溶液前处理或后处理的条件下，在 600 °C 下燃烧生成高纯度的无定形二氧化硅的方法。其工艺为：将稻壳用水洗净后在 110 °C 干燥 24 小时，然后用酸或碱进行化学处理。用酸处理：用 3% (v/v) HCl 或 5% (v/v) H₂SO₄，以 50 克稻壳/升酸溶液的比例，回流沸腾 2 小时。或碱处理：用 3% (v/v) NaOH 溶液，以 50 克稻壳/升酸溶液的比例，在室温 ~ 25 °C 下浸泡 24 小时。将处理后的稻壳用蒸馏水洗涤，并在 110 °C 的空气中干燥。然后，将其在马福炉中，在静止空气中、或通氩气后再通氧气或不通气，在 600 °C 的温度下燃烧，得到的固体产品含 99.66% 的二氧化硅。

在 Bioresource Technology 73 (2001) 257-262 的文章中，U. Kalapathy

和A. Proctor发表了利用稻壳灰做原料生产二氧化硅的方法。其工艺为：10克稻壳灰分散在60毫升的蒸馏水中，用6N和1N的HCl调节pH值到1、3、5或7，然后搅拌2小时，再用滤纸将其过滤。滤后的固体用100毫升水洗涤后，用于提取二氧化硅。将60毫升1N的NaOH加到该固体中，沸腾搅拌1小时，然后过滤。用100毫升开水洗涤滤渣。将滤液和洗涤液收集合并冷却到室温，然后，用1N的HCl将其中和到pH值到7。当pH值降低到10以下时，二氧化硅凝胶开始沉淀出来。所得到的凝胶老化18小时后，加入100毫升的去离子水，并将其破碎成为浆状液。该浆状液用2500rpm的转速离心15分钟，然后弃去上清液，并再次洗涤。然后，凝胶在80°C的空气中干燥12小时成为干凝胶。干燥后再次用水洗涤，然后在80°C的空气中再次干燥得到二氧化硅固体。所得的二氧化硅的纯度达93%，含水分2.4%，其他金属成分钠、钾和钙的总含量小于0.1%。

从已有的专利技术和文献报道来看，尚未有和本发明相同或相似的用稻壳灰做原料制备二氧化硅气凝胶的技术。

我国是农业大国，1999年生产粮食50838.6万吨，其中稻谷产量为19848.7万吨。稻壳是大米生产过程中产生的废渣，大约占大米产量的20%。稻壳主要成份为二氧化硅18.8%~22.3%；纤维素28.0%~38.0%；木质素9.0%~20%；脂肪0.3%~0.8%；蛋白质1.9%~3.0%；可吸收养分9.3%~9.5%。其中的二氧化硅是无定形的。稻壳做燃料燃烧后的稻壳灰中的SiO₂含量很高，达95%。稻壳灰可以作为优质廉价的硅产品的原料。因此，我国迫切需要用合适的新方法，用廉价的稻壳燃烧后的灰作原料取代有机硅进行二氧化硅气凝胶的生产。

发明内容

本发明的目的是提出一种以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法，其特征在于：用稻壳燃烧后的废料稻壳灰，经过无机碱水溶液浸取、无机酸中和碱性溶液生成二氧化硅水凝胶、水凝胶再经老化、有机溶剂置换水凝胶中的水分、液态CO₂置换有机溶剂、超临界CO₂干燥，制备出二氧化硅气凝胶；其工艺过程如下：

- 1). 碱溶液浸取: 将稻壳灰加入浓度为 0.1~1.0 mol/L 的碱溶液中, 其碱溶液和稻壳灰的比例为 100:1~10:1 (L/kg), 稻壳灰和碱溶液在常压沸腾状态下浸取 5~90 分钟;
- 2). 过滤、洗涤: 将浸取液过滤后得到滤液, 并用相同体积的水分两次对灰渣进行洗涤;
- 3). 酸处理: 将滤液和洗涤液合并后, 加入酸溶液处理, 调节溶液的 pH 值, 形成二氧化硅水凝胶, 其酸溶液的浓度为 0.1~2N, pH 值的范围是 5~9;
- 4). 老化: 将上述二氧化硅水凝胶进行老化, 老化的温度在 15~70°C 之间, 时间在 5~40 小时之间;
- 5). 用有机溶剂在室温下置换老化后的二氧化硅水凝胶中的所含的水分, 溶剂置换的时间在 20~50 小时;
- 6). 超临界二氧化碳干燥: 对溶剂置换后的凝胶进行超临界二氧化碳干燥, 先在压力容器内将凝胶置于温度为 10~20°C、压力为 80~90 bar 的液体 CO₂ 中 6~24 小时, 然后在 30 分钟内将温度升至 35~50°C, 在此稳定的温度和压力下, 用超临界二氧化碳在每小时 0.05~0.5 kg CO₂/kg 物料的流动状态下干燥 2 小时。随后, 保持温度高于 35°C 的条件下, 将压力缓慢降到常压, 待温度降至室温, 最终制得了二氧化硅气凝胶。

所述碱溶液为无机氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。

所用的酸可以是无机酸, 如盐酸和硫酸, 也可以是有机酸, 如乙酸。

所述有机溶剂为乙醇、甲醇和其他低碳一元醇, 也可以是酮类, 如丙酮和丁酮。

本发明的有益效果是 1. 用大米生产的副产物稻壳燃烧后的废料稻壳灰代替昂贵的有机硅做原料生产纳米结构固体材料二氧化硅气凝胶, 使生产成本大为降低。2. 制备出的气凝胶经氮吸附仪测量具有高比表面积 (200~500 m²/g)、所含的微孔的孔径为纳米级 (孔径小于 80 nm, 平均孔径 5~15 nm, 分布)。3. 工艺简单、易操作, 适合规模化生产和应用。

附图说明

图1是制得的二氧化硅气凝胶的透射电镜照片。

具体实施方式

本发明为一种以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法，用稻壳燃烧后的废料稻壳灰，经过无机碱水溶液浸取、无机酸中和碱性溶液生成二氧化硅水凝胶、水凝胶再经老化、有机溶剂置换水凝胶中的水分、液态CO₂置换有机溶剂、超临界CO₂干燥，制备出二氧化硅气凝胶；其工艺过程如下：

1). 碱溶液浸取：将稻壳灰加入浓度为0.1~1.0 mol/L的碱溶液中，该碱溶液为无机氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。其碱溶液和稻壳灰的比例为100:1~10:1(L/kg)，理想的范围是50:1~20:1，稻壳灰和碱溶液在常压沸腾状态下浸取5~90分钟，理想的浸取时间范围为10~40分钟。

2) 过滤、洗涤：将浸取液过滤后得到滤液，并用相同体积的水分两次对灰渣进行洗涤；

3) 酸处理：将滤液和洗涤液合并后，加入酸溶液处理，调节溶液的pH值，形成二氧化硅水凝胶，其所用的酸可以是无机酸，如盐酸和硫酸，也可以是有机酸，如乙酸。酸溶液的浓度为0.1~2N，pH值的范围是5~9；

4) 老化：将上述二氧化硅水凝胶进行老化，老化的温度在15~70°C之间，时间在5~40小时之间；

5) 用有机溶剂在室温下置换老化后的二氧化硅水凝胶中的所含的水分，溶剂置换的时间在20~50小时，理想的时间为30~40小时；所述有机溶剂为乙醇，甲醇和其他低碳一元醇，也可以是酮类，如丙酮和丁酮。

6) 超临界二氧化碳干燥：对溶剂置换后的凝胶进行超临界二氧化碳干燥，先在压力容器内将凝胶置于温度为10~20°C、压力为80~90bar的液体CO₂中6~24小时，(理想的时间为10~20小时)，然后在升温30分钟内将温度升至35~50°C(压力也随之增高到90~100bar)，在此稳定的温度和压力下，用超临界二氧化碳在流动状态(每小时0.05~0.5Kg CO₂/Kg 物料)下干燥2小时。随后，保

持温度高于 35 °C 的条件下，将压力缓慢降到常压，待温度降至室温，最终制得了二氧化硅气凝胶。

对本发明再举以下的实例仅用于说明本发明。

实例 1

15 克稻壳灰和 500 毫升 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液混合，在常压下沸腾 30 分钟，过滤和洗涤后得到的滤液和洗涤液合并，用 1mol/L 的硫酸将其中和到 pH 值为 7；所得的水凝胶在 27°C 老化 24 小时，然后用乙醇浸泡水凝胶 40 小时，再将其置于高压容器中用液态 CO₂ 在 20°C 和 80bar 的压力下浸泡 12 小时；在 30 分钟内将温度升到 43°C，用超临界二氧化碳在 43°C 和 95bar 的条件下以每公斤凝胶每小时 0.2 公斤的二氧化碳干燥 2 小时。在温度 43°C 降压力至常压，自然冷却到室温，即制得白色的二氧化硅气凝胶。其比表面积为 376.5 m²/g，表观密度为 0.332 g/cm³，内部的微孔平均孔径为 15.5 纳米。图 1 是制得的二氧化硅气凝胶的透射电镜照片。

实例 2

15 克稻壳灰和 400 毫升 0.7 mol/L 的 NaOH 溶液混合，在常压下沸腾 45 分钟，过滤和洗涤后得到的滤液和洗涤液合并，用 1mol/L 的硫酸将其中和到 pH 值为 7.5；所得的水凝胶在 23°C 老化 35 小时，然后用乙醇浸泡水凝胶 36 小时，再将其置于高压容器中用液态 CO₂ 在 18°C 和 90bar 的压力下浸泡 20 小时；在 30 分钟内将温度升到 50°C，用超临界二氧化碳在 50°C 和 100bar 的条件下以每公斤凝胶每小时 0.6 公斤的二氧化碳干燥 2 小时。在温度 50°C 下降压至常压，自然冷却到室温，即制得白色的二氧化硅气凝胶。其比表面积为 497.3 m²/g，表观密度为 0.232 g/cm³，内部的微孔平均孔径为 12.3 纳米。

实例 3

25 克稻壳灰和 500 毫升 0.8 mol/L 的 NaOH 溶液混合，在常压下沸腾 30 分钟，过滤和洗涤后得到的滤液和洗涤液合并，用 1mol/L 的硫酸将其中和

到 pH 值为 6.5；所得的水凝胶在 25°C 老化 30 小时，然后用乙醇浸泡水凝胶 48 小时，再将其置于高压容器中用液态 CO₂ 在 15°C 和 85bar 的压力下浸泡 14 小时；在 30 分钟内将温度升到 45°C，用超临界二氧化碳在 45°C 和 100bar 的条件下以每公斤凝胶每小时 0.5 公斤的二氧化碳干燥 2 小时。在温度 45°C 下降压至常压，自然冷却到室温，即制得白色的二氧化硅气凝胶。其比表面积为 297.3m²/g，表观密度为 0.532g/cm³，内部的微孔平均孔径为 22.3 纳米。

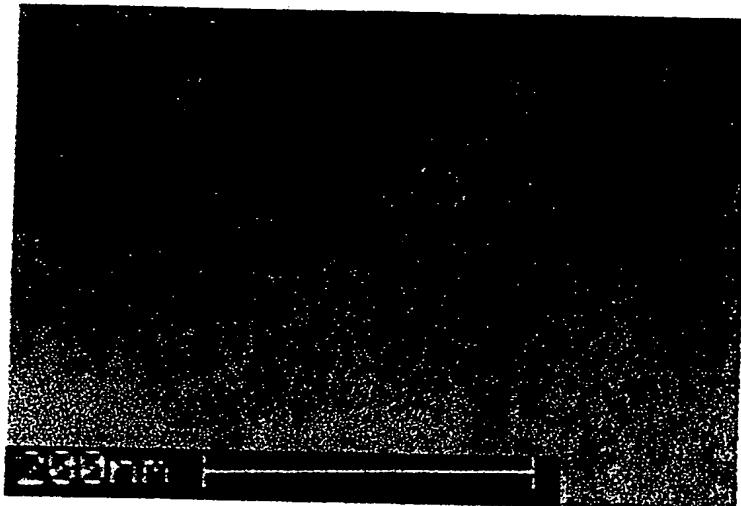


图 1